



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化学の進歩 1940, 14(1): 33-44

ISSUE DATE:

1940-02-29

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46216>

RIGHT:

抄

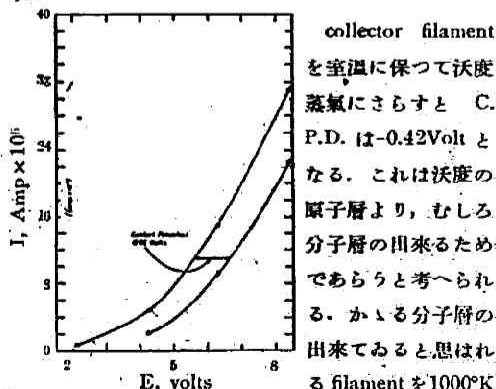
録

1. W-WI の接觸電位差

M. J. Copley and R. W. Spence, *J. Am.**Chem. Soc.* 61, 3027~30 (1939).

タングステン上の酸素や水素の単分子層の研究はよく行はれて居るが、ハロゲンの層の研究は割合少ない。著者等は infra-saturation current の方法を用ひて W-WI の接觸電位差 (C. P. D.) を決定した。此の方法は A, B 二つの filament があつて A は清浄なタングステンから成り高温に保たれ熱電子を出す所から emitter filament と呼ばれる。一方 B は coated filament で常温に置かれ A からの熱電子を受けるから collector filament と呼ぶ。兩者間に色々な電圧をかけて流れる電流を電圧に對して圖示する。B を清浄なタングステンにして行つた時の電圧-電流曲線と B を film で覆ふた時の曲線とを比較すると大體平行になる。この時の電圧軸に平行な兩曲線間の移動の大きさが C. P. D. を與へる事になる。電流は電圧の $3/2$ 乗で變化するから電圧變化に對し非常に鋭敏な譯けである。W-WO の C. P. D. は既に知られてゐるから、これで check された。沃度は TH を電解して出來た沃度を液體空氣で Trap に捉まへて置き、これから蒸發させて filament につける。

最大の C. P. D. を示す film を得るためには collector filament を高温 (約 1000°K) に保つて沃度蒸氣にさらす事が必要である。測定は 2~8 Volt の範圍で行はれ、異つた値十二個を平均すると -0.91 Volt となつた。300°K に於けるこの實驗結果の一例を次圖に示す。



或は其以上にすると常に -0.91 Volt より低い C. P. D. を得る。これは沃度が幾分蒸發した故と解さる。測

定中に數分間 collector filament を 1250°K に熱すると常に低い値となり、1500°K では蒸發が急速になる事を示す。

併し沃度の極微量まで取去つて清浄な面を得るには 2000°K 以上にせねばならなかつた。C. P. D. は $V_{12} = \phi_1 - \phi_2$ (ϕ は work function) で表はされるから、タングステンの $\phi_1 = 4.52$ Volt と今得た V_{12} の値を入れると $\phi_2 = 5.43$ Volt を得る。この値は Hendrick, Phippl, and Copley が surface ionization の測定から計出した値 5.27 Volt に大體一致してゐる。

W-WI の C. P. D. が斯く大きい値を示す事は W の表面に吸着された沃度原子が高度に偏極を受けて居る事を表はしてゐる。W の表面に負極を外向けた dipole の電氣的二重層がある事になる。吸着原子の双極子能率は $\mu = V_{12}/2\pi\sigma$ (σ は吸着原子の單位面積 (cm²) に對する濃度) であるから Cs film の場合と同様に取扱つて $\sigma = 4.8 \times 10^{-14}$ atom. cm⁻² とすると $\mu = 1.0$ Debye unit を得る。(屋代)

2. 水素中に於ける放電々壓に對する

陰極金屬の影響

F. L. Jones & J. P. Henderson, *Phil.**Mag.*, 28, 185~91 (1939).

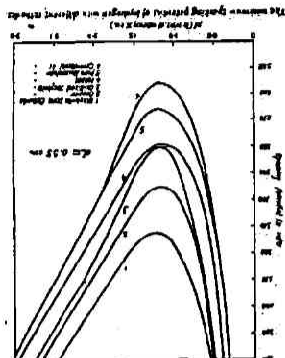
氣體中に於ける放電現象の理論的研究に際し常に遭遇する實驗的困難は、陰極面の性質が放電々壓に著しい影響を及ぼす爲に精密な定量的結果が得難い點にある。Ne, Ar, Hg 等一原子分子氣體中に於ては、陰極金屬の種類に依る放電々壓の相違のある事は確認された處であるが、空氣中などではこの陰極に依る影響がなくて、却て氣體の種類に依る影響が大きいと考へられて居る。

この報文は、二原子分子なる H₂ 氣中に於ける放電々壓と陰極金屬との關係に關する實驗結果を報告したものである。

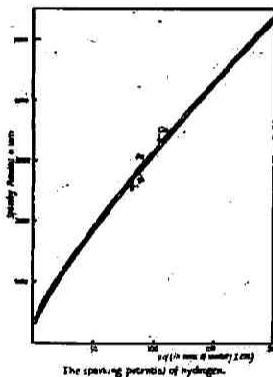
電極の組合せは (i) 市販の Al 對少し酸化を受けた Staybrite steel (ii) 純 Al 對 Ni 及び (iii) 清浄な Staybrite steel 對 Cu の三組で、夫々直径 4 釐位の線を曲げた圓板として、0.35 cm の間隙を隔てて相對せしめ、各電極を順番に陰極にした時の放電々壓を種々の氣壓の下に測定したのである。勿論、各電極金

属は豫め高温度で排氣したものをを用ひ、測定中も、

第一圖



第二圖



も殆ど變化がなく従て、變化率は高壓になる程小さくなる事になる。第2圖はこの高壓部分の放電々壓と pd の關係を示すものであつて、一氣壓以上では陰極に依る影響が比較的小さいと云ふ従来の結論と一致するものである。

尙この報文より少し前に Pt 及び Na を電極とした時の H_2 の放電々壓に關する研究が發表されたが [Ehrenkranz; *Phys. Rev.*, 55, 219 (1939)] 大體上の結果と同じ傾向を示して居る。

茲に注意すべき事は、充分排氣した装置にガスを入れて直ちに測定を行ふと放電々壓は比較的高くなり、時間と共に低下して一定値に近づく。これは最低放電々壓附近で最も著しく現れ、上下15V程度差を示す事がある。氣壓の高い部分ではこの現象は餘り著しくない。

この報文に引續き Joner は " H_2 中の火花放電の機構" に關する理論的考察を提出して居る。それは火花放電が電子及び陽イオンに依る衝突電離過程の

グリーズや Hg 蒸氣の混入を液體空氣トラップで防止して居る。

H_2 氣壓 p と電極間隙 d との積 pd と放電々壓との關係は各種陰極に關して、第一圖の如き結果を得た。即ち、 $d=0.35$ cm. の下に、最低放電々壓 V_m を示す p は何れの場合も大體一致して居り、且つ (Ni を除いて) 電子放出仕事の大きい金屬程 V_m が高くなつて居る事がわかる。即ち電子を出し易い金屬程放電々壓が低いと云ふ傾向が認められる。併しこの陰極金屬に依る差異は氣壓を高くして

外に陰極金屬表面よりの電子放出過程を含むと云ふ前提の下に、Townsend の衝突電離説 [本誌, 12卷81頁紹介参照] に修正を加へんとするもので、曾て一原子分子に就て行はれた Penning [*Physica*, 5, 203 (1938)] の理論と一致するものである。(後藤)

3. ニッケル上に於けるヘリウムの收容係數

B. Raines, *Phys. Rev.*, 56, 691~5 (1939).

ニッケルは長さ 14.86 厘米徑 0.00423 厘米の線を用ひ撥條により徑 1 厘米のバイレックス管中に張る。眞空中で數回瞬間的に高温に加熱し 950° 迄行ふ。この加熱後直ちにニッケル線の抵抗を時間的に測定する。最初は線の冷却に伴ひ急に抵抗が減少するが數分後には一定となり安定する。この時にヘリウムを一定氣壓入ると抵抗が更に減少する。これはガスが熱を奪ふため、この熱の減失は aP に比例する (a はヘリウムのニッケルに對する收容係數、 P はヘリウムの壓力)

今 aP 及び P の時間曲線を圖標上に求めて、 $aP:P$ の比より a を求め得る。時間の零に近づくとき aP も P も零に近づくが比は零にならず一定値 a_0 をとる。これがニッケルの綺麗な面上のヘリウムの收容係數である。

ファイメントの熱消失を論じるには、その線の兩端よりの熱の傳導及び輻射による消失を更にガスによる消失の上に附加せねばならぬ。

壓力 10^{-6} mmHg 以下ではガスによる消失は考へる必要はないので一定入力の時線の抵抗 R とバスの温度に於ける抵抗 R_0 を知り $R-R_0$ を求めて熱傳導消失 K 及び輻射消失 c の和を知ることが出来る。従来の實驗記録を参照して熱傳導率を $0.74 \text{ Watt/cm}^2/\text{deg}(00^\circ\text{K})$ にて、 $0.71 \text{ Watt/cm}^2/\text{deg}(195^\circ\text{K})$ を決定した。

收容係數の値は第一表の如し。

第一表

$T^\circ\text{K}$	a_0 ガスなき表面	a_0 面平衡に於ける値 ガスに蔽れた面
369	0.077 ± 0.004	0.343 ± 0.012
273	0.069	0.357
	0.073	0.362
195	0.060	0.423
90	0.056	0.395
	0.046	0.417
	0.042	0.426

上の値は Robert の得た値 $\alpha_0 = 0.085$ とよく一致する。しかし彼の得た α_0 がやゝ大きく $\alpha_0 (0.2)$ が上に比して小さいのは α が瞬間的加熱後四分間位に相當急速に變化することを示してゐる。

熱収容係数に關する Devonshire の理論式を適合するに、式中の二つのパラメーター κ, D に對して $\kappa = 0.75 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ $D = 428 \text{ cal/mol}$ が實驗値をよく満足した結果を與へる。しかし理論的方法が一次元によつてゐること及び實驗に使用するニツケルの表面の粗なことを考慮して $\kappa = (0.75 \pm 0.05) \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 及び $D = (430 \pm 60) \text{ cal/mol}$ が決定せられた。

(石川)

4. 音發光 (Sonoluminescence) と音化學發光 (Sonic Chemiluminescence)

F. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*,
61, 2392~8 (1939).

音波照射に依る發光を Sonoluminescence 音發光と名付ける。此現象は 1934 に發見されたもので、今迄の報文 (本文も含めて) に於て一致してゐる點は、外部電界の影響でない事、及 cavitation と共に消長する事とであつた。著者は周波數 550 KHz, 最大噴油高 4cm の強さの超音波に依る水中の發光を取扱つた。純水或はプロミン水は空素中では發光するが、水素中では發光しないのである。此現象は balloelectric potentials (液の表面の増加に依つて起される電位) の發現に關するものであるといふ考へを強く支持してゐる。其故は balloelectric potential は空素中では大で水素中では小であるからである。更に又此現象には溶解酸素の活性化なるものは全然含まれてゐない事も明瞭である。即ち發光の説明は以下の如くなる。cavitate せる瓦斯の微泡が相當の電荷を持つてゐると考へられる。其等が消滅する時は其容量を減じ其電位を増大し遂に泡内瓦斯中に放電が起り斯くして微弱な發光となるのである。此放電は完全消滅の近くで起るものと考へられる。音發光は 0.3~1.0 氣壓加壓下では常壓下より却つて強く成るが、發光現象が cavitation と共に消長するといふ事を考へれば、cavity 消滅速度の増加が加壓下で都合よい筈であるから別に不思議はない譯である。次に液中に酸素があれば、放電は酸素の活性化を來し、之は過酸化水素の生成或は液中に存在する化合物の直接酸化を起す。此際 aminophthalicydrazide (=luminol と呼

ばれ酸化すれば發光する物質である) の如きものがあれば發光するもので、之を Sonic Chemiluminescence 音化學發光と名付け、前記の音發光とは區別せられねばならぬ。音發光の特性は其他水中に溶解せる物質に依つて影響を受けず、存続時間は 0.001 秒以下である。豫め吹き込んだ氣泡の存在には無關係であり、温度上昇と共に減少し、特殊な揮發性有機物に依つて消滅せしめられる。(小野)

5. 超音波に依る大分子の切断

G. Schmid u. O. Rommel, *Z. physik. Chem. (A)*, 185, 97~139 (1939).

澱粉、寒天或はアラビヤゴム等の如き高分子重合體溶液が超音波の照射に依つて粘度減少の如き物理的變化を引き起すのであつて、此際解重合が起るものとされてゐる。所が此際照射液中には、僅かではあるが還元性物質が存在してゐる。之が超音波に依つて主原子價結合手を切断されて生成したものか或は化學反應の結果出来たものであるかが問題であつた。即ち果して超音波の振動で主原子價結合手を切断する力があるかどうかの決定が未解決であつた譯である。著者は試料として、Polystyrol, nitrocellulose 等を用ひた。其理由の主なるものは、粘度と分子量との間に Standinger に依つて究め盡された明瞭な關係があり且此分子の解重合は主原子價結合手切断のみに依つて起るからである。超音波は面積 38 cm^2 の水晶板に依り、周波數 233 KHz, 出力 220 Watt のものを用ひた。Polystyrol は分子量 850,000, 350,000 及 195,000 の三つの分別體を取りトルエン溶液とした分子が長大なる程、解重合は強く進行し、平均分子量-照射時間曲線は三つの分別體共に一時間後一致し、2 時間迄全く重なり合つてゐる。1 時間から 2 時間の變化は非常に小で分子量約 3000 に達し之以上變化は進行しないのである。又氣壓を 15 氣壓に上げて所謂 cavitation を止めても或は純粋な空素中にて照射して、活性化酸素の働きを止めても、解重合は依然として起るのである。(もつとも壓力を掛ける程、作用は減少する) 又一般に濃度が高くなれば、變化は急に減少し、Gallerten になれば全く變化しなくなる。又 Nitrocellulose を種々の溶媒中にて解重合せしめると、解重合度と溶媒の粘度との間には平行關係がある。即ち粘度の高い液中程、變化が起り易いのである。此等の實驗結果から超音波の純粹な機械

的振動に依つても主原子間結合手を切斷する事の可能である事が明かにされた。即ち切斷の機構としては、振動に依る液體分子と大分子との間の摩擦力に依るものとする。今略算に依つて之を示せば以下の如く成る。超音波強度は、約 10 watt/cm^2 であるから、溶媒の振動の速度振幅は約 40 cm/sec である。若し溶解粒子が溶媒と共振しないとすれば、例へば Polystyrol に於て重合度 1000 なる大分子に對して、溶媒の振動によつて掛けられる Stokes の摩擦力は $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ dyne}$ であつて、之は C-C 結合を切斷するのに充分な大きさである。反對に溶解分子が全く液體の振動に引きづられるとすれば、摩擦力は著しく小さく、前記の 10^{-6} 倍と成つて、之では到底分子を切斷する事は難しい。然るに長分子の溶液に於ては、非常な稀釋状態に於ても、分子は互に拘束し合ふ所の、Staudinger の "Gellösung" を造るものである。例へば 0.01 mol Styrol 溶液では、 1μ の長さの大分子では $1 \mu^3$ の堆積中 1μ の長さの分子 1000 個が入るのであつて、分子は互に拘束する。斯る状態に於ては、分子は相當の慣性を持つてゐる爲、液體の運動に引きづられないと考へられる。従つて相當の摩擦力が働き得ると考へられる。超音波解重合作用の現はれるのは實に斯る状態が最も都合よいわけ、實驗も此状態に於て行はれたのである。

(小野)

6. 光により活性化されたアセトアルデヒド分子の前解離 (predissociation)

に對する温度の影響

G. K. Rollefson and D. C. Grahame, *J. Chem. Phys.*, 7, 775~81 (1939).

アセトアルデヒドの光分解の際に條件によつては遊離基を生じる事は鉛の鏡の反應によつて確められ、疑のない事である。前解離を起すよりも尙一層長い波長の光では勿論直接的な光解離は起らない。併しこの場合に熱分解に於ける一分子反應の理論に於て假定されてゐるように、他の自由度からエネルギーが補給されるならば長い波長の光による活性化によつても解離が起り得る理である。若し之が事實ならば斯かる長波長の光によつて出来る遊離基の数は温度の上昇と共に急激に増加する筈である。之に反し直接光分解を起すに十分な短波長の光による遊離基の生成に於ては斯かる温度の影響は認められない筈

である。

著者は連続吸收部分に屬する 2652 \AA と不連続部分に屬する 3132 \AA の光を用ひた。室温に於ては 3132 \AA の光よりも 2652 \AA の光の方が澤山の遊離基を生成するが、温度の上昇と共に長波長光による生成が増加し 100°C に於ては短波長光によるものと同一となり、それより高温に於ては長波長光による生成の方が盛んとなる。斯かる温度による變化は 3132 \AA の光による分解が熱による分子内振動の活性化によつて助けられると云ふ假定によつて説明出来る。

次に實驗を行つた温度範囲 ($21^\circ \sim 350^\circ \text{C}$) 内では 2652 \AA の光によつては何ら螢光が認められなかつた。然るに 3132 \AA の光では室温に於て可視部の螢光が認められる。この螢光は温度の上昇と共に弱くなり 150°C 以上ではもはや認められない。この温度上昇による螢光の強度減少は大体に於て解離の増加に平行してゐる。 2652 \AA の光の場合には熱によつて解離が助けられると云ふ實驗的根據が無い。 2652 \AA の光による遊離基の生成が 100°C 以上に於てはより波長の長い 3132 \AA の光より劣るのは活性化状態に於ける電子の状態が兩者に於て異なるためであると考へられる。

(田村)

7. 鹽素を増感劑とせるクロラールの光化學的酸化

W. A. Alexander und H. J. Schumacher, *Z. physik. Chem.* [B], 44, 313~26 (1939).

著者等の以前(本誌13, 抄録68 (昭14))の研究と同様に、反應は 70°C と 90°C とに於て行はれ、反應生成物の分析結果より全反應は次式に従ふ。



普通の條件では鹽素の濃度は殆ど變化しない。此の外にクロラールの不純物によると考へられる副反應及び生じた CO からのフォスゲン(鹽素多量、酸素少量のとき)又は CO_2 (酸素多量のとき)の生成の如き副反應も起る。

反應速度は吸收せる光子の量に比例し、全壓、クロラール、酸素及び鹽素の濃度には無關係である。即ち反應速度式として次式が得られた。

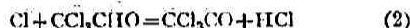
$$-\frac{d[\text{CCl}_3\text{CHO}]}{dt} = +\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\sqrt{I_{\text{abs}}}]$$

クロラール及び酸素の壓が $2 \sim 3 \text{ mmHg}$ 以下になれば上の式が成立しなくなる。

70°C と 90°C に於ける速度恒数より, 10° の上昇に對する温度係數として 1.14 を得たが, 之より見掛の活性化熱は 3.2 kcal である. 量子生成率は 90°C で 4.1×10^3 Molekül/hv, 70°C で 3000 Molekül/hv なる値を得た.

反應容器的壁が連鎖破壊に與るか否かを確かめるために容器的の大きさを變へたり, 全壓を變へたりして實驗したが, 同一の動力學が行はれて居た. 反應瓦斯の對流の影響は容器的の直徑が小さい時に認められた.

反應は先づ



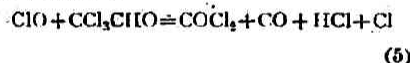
に始まると考へるべきである. 次いで



なる反應によつて過酸化物を生じる. 此の過酸化物の構造は不明であるが假りに P として置く. 更に



ClO は連鎖運搬者としてクロラールと反應して再び Cl-原子を生ずる.



連鎖を破壊する反應を發見する事は困難であるが, Cl-原子, $\text{CCl}_3\text{CO} \cdot$ 及び ClO-基は連鎖破壊に與らない事は速度式より考へられる. 従つて連鎖破壊は P の反應によつて決定される筈であり, 而も速度式より P に関して一次反應となるべきである.



P は器壁に達して何かの方法で消失すると考へるのが妥當である. 此の際反應容器内では基及び過酸化物の濃度が一定である様な強い對流があり, 従つて擴散が何等の役割をもなさないと考へられる. 然し一方 P が(4)とは異つた方法で分解し, 之がクロラールの酸化には無關係であると云ふ事も考へられる. 連鎖が長いと云ふ假定の下に上の機構より

$$-\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \frac{4k_1}{k_6} [\text{rad}]$$

故に $4k_1/k_6 = k$. 従つて見掛の活性化熱は $q_3 - q_6 = 3.2$ kcal である. 此の事より反應(6)は P の一分子分解ではなく器壁反應である事がわかる. q_3 及び q_6 の正確な値を出す事は出来ない. (長谷川)

8. 飛行する高温粒子に依る氣體の點火

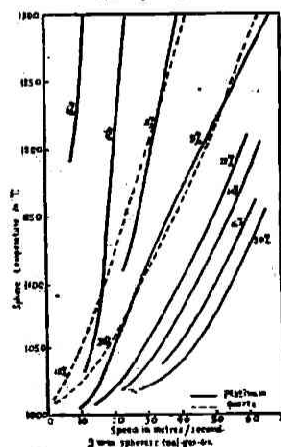
S. Paterson *Phil. Mag.*, 28, 1-23 (1939).

可燃性氣體中を飛行する 高温の固体粒子がどの程度の點火能力を有するかと云ふ事は, 炭坑内の爆発事故に關聯して重要であるばかりでなく, 氣體爆發現象の研究と云ふ立場からも注意すべき問題である. 多くの經驗の結果から, 上記固体粒子の飛行速度が大きくなる程點火能力は減ずると云ふ傾向のある事は知られて居るが, その定量的研究が餘り行はれて居ない. この報文に於ては, Pt 及び石英の球 (直徑 2mm. 及び 3.5mm) を種々の濃度の石炭ガス-空氣混合體中に, 種々の速度で投込んだ場合の點火能力を比較した結果を報告し, 之に對して熱學的な考察を行つて居る. 實驗結果を列挙すると次の通りである.

a) 一定の大きさの粒子に就て, 是以下では點火が起らぬと云ふ最低臨界温度が存在し, それはガスの自己發火温度より遙に高い.

b) 上の臨界温度以上では點火し得るが, 飛行速度が大になれば點火温度が上がる. 第 1 圖はその關係を示すものである. 即ち各曲線の左側が點火條件に相當して居るのである.

第一圖



c) 點火の起る臨界速度は温度と共に殆ど直線的に上昇する.

d) 石炭ガスの濃度の増大と共に温度-速度特性曲線の傾斜は小となり, 火焰傳播速度が最大となる濃度附近で大體最小傾斜を示す. (球の直徑が 4mm 以上になるとこの特

性曲線の傾斜が小になつて特性が曲線になるので 3.5mm 以下の直徑のものを用いた)

e) 石英球の特性曲線は同大の Pt 球の場合に比し遙に傾斜が大となる (點火能力が Pt 球より石英の方が小さい). 併し臨界最小點火温度は兩者共同である.

f) Pt 球では磨き立てのものより, 次第に使用回

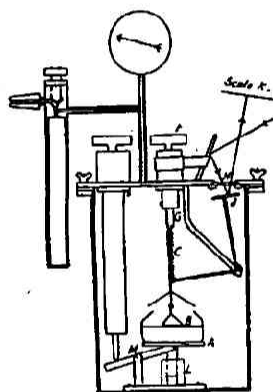
数の重なる方が点火能力が増大する。(表面の色はだんだん曇つて来る。)之を“Ageing”と呼んで居る。

g) ガスの温度は室温から 200°C 位迄變へても、臨界点火温度に變りはない。

此等の事實に對して定性的に説明を與へる様な熱學的理論を提出して居るが、上記 (e), (f), (g) 等の事實の説明がどうもうまくつかない。(後藤)

9. 液體-瓦斯界面に於けるブタジエンの接觸重合
G. Gee, C. B. Davies & H. W. Melville, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 1298-312 (1939).

過酸化水素水溶液表面に於けるブタジエン蒸気の重合の動力學的研究を行ふに際し、反應速度は氣液界面に於ける液體の表面張力を測定して定めた。裝置は圖の如きもので過酸化水素溶液を入れた硝子皿



は A なる臺上にあり、撥針 C にて白金線 B が吊下げられて居る。C の上端 G は F により外部から上下せしめる事が出来る。その動きは F の目盛より知られる。C の下端の動きは鉗 J によつて目盛 K の上に現れる。B が空氣中にあるときと、

液中に浸したときとは K 上の同一の讀みに對して F の高さが異なる。B が液より丁度離れる時の讀みから液の表面張力を比較する事が出来る。

斯る方法でブタジエンの過酸化水素水溶液への吸着に於ける表面張力とブタジエン壓力との關係を得た。ブタジエンの表面濃度を Γ とすると Gibbs の方程式

$$\Gamma = \frac{p}{RT} \cdot \frac{d\alpha}{dp}$$

より脱着熱 E は次式で與へられる。

$$\ln \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) E$$

50°C 及 60°C の實驗より $E=6900\text{cal}$ を得た。ブタジエンの蒸發熱は 4000cal であるから、ブタジエンはブタジエン自身よりも水の方に強く吸着されると考へられる。

反應動力學を知るには重合體の濃度と表面張力との關係を知る必要がある。之は重合體のベンゼン稀薄溶液を適當に過酸化水素溶液上に滴げ、その表面張力を測つて定めた。

觸媒即ち過酸化水素の濃度が小さいとき反應速度は 1 次であるが、大なる濃度では多少増して 1.5 次となる。

$$k_2[C]^m[B]^n = \frac{1}{[P_R]_s - [(P_R)_s - (P_R)]^{\frac{1}{2}}}$$

より得る $\log k_2$ と $\log C$ とを plotすれば大略 1 なる傾斜を有する直線が得られる。 $[P_R]_s$ は重合體分子の最後の濃度、 $[C]$, $[B]$ は夫々觸媒の濃度、ブタジエンの壓力、 m は冪数である。50°C, 60°C, 75°C に於ける實驗より見掛の活性化熱 9000cal を得るが、ブタジエンの脱着熱は 7000cal であるから結局表面反應の見掛の活性化熱は 16000cal となる。

過酸化水素溶液の pH を變化させて、安定度の異なる觸媒を用ひて實驗した結果、活性重合體 (active polymer) の生命時間は反應の時間に比較して小さい事がわかつた。即ち定常狀態に於ては各段階の活性重合體の濃度は變化しない。monomer M と觸媒 C とより出来る MC の濃度は

$$[MC] = \frac{k_{c1}[M][C]}{k_{c2} + k_{p1}[M] + k_{c3}[M] + k_t[C]}$$

k_{c1} , k_{c2} , k_{p1} , k_{c3} , k_t は夫々常數である。重合はかかる MC より出發するが、重合の生長の終結には 2 通り考へられる。第一に自然に終結する場合、 k_{p1} , k_t を夫々進行及び終結の係數をあらはすとすると、反應速度は

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_t} [MC][M]^2 \quad (A)$$

となり、第二に monomer との衝突による終結の場合は

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_t} [MC][M] = \frac{k_{c1}[C]}{k_{c2} + k_{p1}[M] + k_{c3}} [M] + k_t[C] \times \frac{k_p}{k_t} [M]^2 \quad (B)$$

(B) は反應速度がブタジエン濃度に比例する事を示すが、(A) は此の事實と矛盾する。 k_{c2} , $k_t[C]$ は無視する事が出来、又 $k_{p1} \gg k_{c3}$ と假定すれば實驗事實とよく一致する。

ブタジエンの結合が 1:2 か 1:4 であるのか、連鎖の進行が所謂二重結合であるか、自由基の機構であるかは未だ不明である。(長谷川)

10. 鐵及びタングステン表面上に於ける 窒素同位元素の交換反應

G. G. Joris & H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 7, 803~8 (1939).

鐵觸媒を用ふるアンモニア合成の反應速度決定段階は $N_{2(gas)} \rightleftharpoons 2N_{2(ads)}$ にあると考へられる。その機構の研究手段として $N_2^{28} + N_2^{30} \rightleftharpoons 2N_2^{29}$ なる交換反應をアンモニア合成及び分解を生ずる温度範囲で行つた。鐵觸媒は K_2O, Al_2O_3 を助觸媒として適當に還元して用ふ。タングステンは 150 ワットの マツダ タングステン蠟燭電球を用ふ。Urey により提供せられた 10% N^{15} を適當に薄めて N_2^{28} 1000 : N_2^{29} 103 : N_2^{30} 59 を得た。これは同位元素平衡に達すると N_2^{28} 1000 : N_2^{29} 200 : N_2^{30} 10.5 に變化するので N_2^{28} : N_2^{30} の質量比は 1.75 より 10 迄變化する。この變化は質量分析器によつてその経過を追跡することが出来る。

實驗結果： N_2 と $3H_2$ の混合物を觸媒の下に 460° 或は 500° で前者は 70 時間後者は 20 時間熱すると質量比 (N_2^{28} : N_2^{30}) は 1.75 から 10 迄變化する。次に水素を含まず窒素のみ用ひて交換反應を行ふに窒素中の水素の量が減少すると反應速度が減少する。特に液體空氣を用ひて混在してゐるメチルアミンを除くと反應速度が非常に少なくなる。これはメチルアミンの分解によつて生ずる水素が存在せぬためである。水素によつて還元した鐵觸媒を用ひて水素を全然含まぬ窒素で交換反應を行ふと最初反應速度が大でその資料中に水素の微量の存在が質量分析器により認められるが實驗を續けて水素がなくなると反應速度が段々減少する。尙反應経過中に生じた水が觸媒に毒作用を呈することが認められた。タングステン蠟燭の交換反應觸媒能は鐵觸媒に遙に劣る。

以上の實驗からこの交換反應は非常に遅いことが判る。この原因は窒素が分子狀に鐵觸媒に吸着するとその結合手の一部は鐵原子のそれと結ばれる。殘餘結合手が切れて原子に解離する経過が遅いためであると考へられる。この解離原子は表面を移動して他の同位元素原子に達して結合し脱着する。高温にて原子狀吸着が考へられる場合は原子が表面を移動して他の同位元素と結合し同位元素平衡狀態に達するのに時間がかゝると考へられる。Brunauer は後者の考を推してゐる。

水素が反應を促進するのは吸着分子の原子間の殘餘結合手を NH 或は NH_2 を作つて弱めるためである。原子狀吸着の場合には NH 結合は FeN の結合を弱めて N 原子の移動を容易にするためである。活性化熱を上の結果より計算するに 50 Kcal になる、實際窒素の鐵觸媒に對する吸着の活性化熱は既に 15 Kcal なることが知られてゐる。前者の大きな値は表面上に原子の移動に關する値が含まれてゐる故だと思はれる。

タングステンにも同様な水素が交換反應を促進する現象が認められる。(石川)

11. 電極接觸水素添加に於ける活性化 及び活性點の性質

W. W. Monblanova, N. I. Kobosev & P. S. Philippovich, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 11, 317~42 (1939).

既に Kobosev の發表した active ensembles 説(本誌 13, 143 紹介)を基礎として電極接觸反應 (electrocatalysis) に於ける活性化過程と電極金屬の電氣的及び化學的性質例へば水素過電壓との關係並びにその際の觸媒活性點に就いて論じてゐる。

實驗として、種々の金屬電極を用ひて肉桂酸のアルカリ性溶液の陰極還元を行はしめる際に、 $HgCl_2$, As_2O_3 等の觸媒毒の少量を加へその濃度と電極接觸活性度(電流效果にて)との關係を検した。その結果は Pt , Fe の如き電極では還元は純粹の溶液では起らず、上記の毒の附加により始めて起る。しかも活性化の極大を示す濃度がある。しかるに Sn , Pb , Hg の如き電極では最初より還元が起り、活性度は毒により次第に下る。又、平滑白金及び白金鍍白金電極に水銀の薄層を電着せしめて、水銀の厚さと活性度(電流效果)との關係を検したるに兩電極共同様な結果を得た。即ち電極が純粹なる時は還元が起らず水銀の附着により活性化され、しかも 5~7 原子層にて極大活性化を有する。鐵電極に鉛を電着せしめた場合も純粹の時には還元が起らず、その表面の半分が Pb の一分子層にて覆はれると 15% の電流效果を示す程活性化される。この際は極大は現はれない。

要するに、分子狀水素によるエチレン結合の接觸水素添加即ち普通接觸反應に於て觸媒毒として知られてゐる Hg , As が白金や鐵を陰極とする電解還元即ち強制接觸反應に於ては逆に活性化作用を有する。

しかしこの作用は電極金属の過電圧に關係する。即ち過電圧の高い金属 (Sn, Pb, Hg) ではこの毒は水素添加を抑制するが、逆に低い金属 (Pt, Fe) では水素添加は毒により強められる。尚、鉛電極に対する Ag_2O_3 の毒作用はその水素過電圧の値を減少せしめる。

視、反應 $\text{A} + \text{H} | \text{Me} | = | \text{Me} | + \text{AH} - \varphi_{\text{H}} + \varphi_{\text{AH}}$
(φ は夫々水素原子と金属及び反應物質との結合エネルギー) に於ける活性化エネルギーは次式により表はされる。(p, q は夫々のポテンシャル曲線による係数)

$$Q = p\varphi_{\text{H}} - q\varphi_{\text{AH}} \quad (1)$$

しかしして反應速度は

$$v = \left(v_0 e^{\frac{q\varphi_{\text{AH}}}{RT}} \right) e^{-\frac{p\varphi_{\text{H}}}{RT}} = v_0' e^{-\frac{p\varphi_{\text{H}}}{RT}} \quad (2)$$

従つて電極還元反應は水素原子と金属との結合エネルギーの減少する程促進され、水素の自由原子による時最大となる。過電圧の高い金属による還元は主として自由原子によると思はれる。

水素過電圧と結合エネルギー φ_{H} との關係は

$$\Delta E = \Delta E_0 - \varphi_{\text{H}} + nRT \ln C \quad (3)$$

にて低い過電圧の金属 (Pt, Ni, Fe) は φ_{H} が大きく、高い金属 (Sn, Pb, Hg) は φ_{H} が小さい。例へば水素過電圧の値より Pt-H の結合エネルギーは略 50 cal. にて、Hg-H のそれは 10 cal. である。従つて

$\frac{v_{\text{Pt}}}{v_{\text{Hg}}} = e^{-\frac{40000p}{RT}}$ にて、 $p = \frac{1}{10}$ としても白金電極の還元速度は水銀の $\frac{1}{1000}$ である。實際 Pt, Fe にて内注酸の還元は起らず、Hg では 99%, Sn, Pb では 87-88% の収量のあるのは不思議でない。又 As-H の結合エネルギーは Pt (Fe) より小にて Hg (Pb) より大であるから、As の作用は Pt (Fe) に対しては活性化し Hg (Pb) には毒となる。

又、電流の強さは水素原子による還元と水素分子の生成の二つの過程に比例する。(i = $k_1 C_{\text{H}} + k_m C_{\text{H}_2}^{\text{II}}$)
従つて還元作用の電流密度は $i = \frac{k_1 C_{\text{H}}}{1}$ である。今觸媒毒の濃度の變化は φ_{H} を變化し、水素原子濃度 C_{H} には餘り影響を與へないと考へられるから

$$\frac{i}{i_0} = \frac{k_1}{k_1} = e^{\frac{Q_{\text{H}} - Q_1}{RT}} = e^{\frac{p\varphi_{\text{H}} - p\varphi_{\text{H}}^0}{RT}} = e^{\frac{p\varphi_{\text{H}}}{RT}} \quad (4)$$

これにより $p\varphi_{\text{H}}$ の値を計算したに、明らかに還元促進は φ_{H} の減少によることが解つた。

更に觸媒毒の活性化が極大に達する濃度よりして Kobosev 説に従ひ活性集團 (active ensemble) 内の平均原子数を求めたに 2 となつた。勿論この際の活性集團は普通觸媒と反對に毒の吸着により adsorption potential の低下した spots である。

又、平滑白金極及び白金鍍白金極に対する毒作用が同一なる事はこの両者が略同一の "polarization surface" を有する事である。この事實より Bowden-Rideal, Eidey-Gruz, Volmer 等の過電圧説に反對してゐる。
(水渡)

12. 化學的見地より見たる金属中の瓦斯の擴散

J. H. Simons & W. R. Ham, *J. Chem.*

Phys. 7, 899-902 (1939).

瓦斯の金属中への溶解及び擴散に關する多くの事實は、瓦斯の大部分は金属との間に化學的化合物を作つて存在して居る事を示して居る。著者等は溶解及び擴散は純粹に化學的な現象であると考へて擴散の法則を導いた。

M なる金属中を G なる瓦斯が通過する際に、 NG_y なる化合物を生ずるとする。此處に N を金属の原子とする。x を瓦斯分子中の原子の数とすると

$$(y/x) G_x + N = NG_y \quad (1)$$

平衡状態に近い時此の反應の平衡に近づく速度は

$$R = K_f (G_x)^{y/x} (N) - K_r (NG_y) \quad (2)$$

括弧は夫々の熱力學的活性度を示し、 K_f 及 K_r は (1) なる反應の正及び逆反應の恒数を示す。定常状態に於て

$$R = 0 \text{ 即 } \frac{K_f}{K_r} = \frac{(NG_y)}{(N)(G_x)^{y/x}} = E \quad (3)$$

E は反應の平衡恒数である。

G の流れの方向に直角な金属の断面を考へ、此處に於ける G_x, NG_y の活性度を $(G_x'), (NG_y')$ とし、ds だけ前方に於ては $(G_x''), (NG_y'')$ とする。 NG_y' の分解した量の中の ϕ が NG_y' と NG_y'' の間を通過すると考へる。 NG_y'' についても同様の事が言へるから擴散の速度 R_d は

$$R_d = \phi K_r (NG_y') - \phi K_r (NG_y'') = \phi K_r d(NG_y) / ds \quad (4)$$

金属の厚さを S とすると

$$R_d = \phi K_r d(NG_y) / S$$

此の關係は Fick の擴散法則に一致する。總べて (5) の點で化學平衡が成立つから (5) は (3) により

$$R_d = \frac{\phi K_f(N) \Delta G_a^{1/2}}{S} = \frac{K_f' \Delta G_a^{1/2}}{S} \quad (6)$$

となり、更に K_f は温度の変化に対して

$$\phi(N)K_f = B e^{-A/RTT^2} \quad (7)$$

に従ふ。 A は活性化エネルギー、 B は常数である。従つて

$$R_d = B e^{-A/RTT^2} \Delta G_a^{1/2} / S \quad (8)$$

炭素を除いた純粋の Fe 又は Ni 中の水素の擴散の場合に理想氣體の法則が成立つとして

$$R_d = \frac{B}{S} e^{-A/RT} T^2 (P_{H_2}^{1/2} - P_{H_2}'^{1/2}) \quad (9)$$

P' と P'' とは金屬の兩端の瓦斯の壓力である。

金屬と瓦斯との化合が次の如く 2 種存在すると考へる。



1 モルの N が此の 2 反應に含まれ、その中 a モルが (10) に属するとする。前の場合と全く同様に考へて擴散の速度は

$$R_d = K_f' ((G_2')^{1-a/2} - (G_2'')^{1-a/2}) \quad (12)$$

而して活性化エネルギーを A_t とすると

$$\frac{d \ln K_f}{d(1/T)} = \frac{-A_t}{R} \quad (13)$$

$$A_t = aA_1 + (1-a)A_2, \quad K_f = K_f^1 K_f^2^{(1-a)} \quad (14)$$

A_1 , A_2 及び K_f^1 , K_f^2 は (10), (11) の活性化エネルギー及び速度恒数である。化合物の數又は瓦斯の分子數が更に複雑になつた時にも全く同様に考へて擴散の式を出す事が出来る。

少量の炭素又は窒素を含む鐵、又は少量の酸素を含む銅中の水素の擴散の場合には



と考へられるから

$$SR_d = K_f^1 P_{H_2}^{1/2} (M')^a K_f^2^{(1-a)} P_{H_2}^{(1-a)} (A)^{(1-a)}$$

此處に A は金屬と不純物との化合物である。 A の濃度 C_A が非常に小さいときは

$$SR_d = K_f^1 K_f^2^{(1-a)} P_{H_2}^{1-a/2} C_A^{1-a}$$

之を用いて金屬中にある不純物の量を決定する事が出来る。

金屬がある温度に於て轉移するとき、此の温度の上下に於ける瓦斯擴散の實驗から、轉移エネルギーを計算する事が出来る。(長谷川)

13. 金屬上の保護酸化物膜生成の理論

N. F. Mott, *Trans. Farad. Soc.*,

35, 1175~7 (1939).

多くの金屬は空氣中に曝されると表面に酸化物膜を生ずるが、此の膜の厚さ x は次式の如き關係で増加する。

$$x^2 = \text{const.} \quad (1)$$

ある。金屬(特に Al) では膜は 10^{-6} cm 位の厚さ迄此の法則に従ふのみで生長を止める。本論文は斯る現象の理論を與へんとするものである。

(1) 式を理論的に導くには次の如く考へる。金屬と酸化物の界面に於て、金屬原子は酸化物中に溶けて解離し間隙イオンと酸化物の傳導帯にある自由電子とになる。金屬と酸化物との界面に於けるかゝる原子の濃度を 1 cm^3 につき n 、酸化物と瓦斯との界面では 0 とすると濃度の勾配は n/x である。イオンの擴散係数を D とすれば、1 sec に單位面積を通過する原子の流れは Dn/x 、従つて 1 個の金屬イオンについての酸化物の體積を Ω とすると

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2\Omega Dn}{x}$$

$$\therefore \frac{1}{2} x^2 = 2\Omega Dnt$$

今酸化物は間隙イオンも電子も含んで居ないと假定すると、金屬に直に接する層の中の解離した原子の濃度 n は

$$n^2 = A^2 \exp. \{-(W_1 + W_2)/kT\}$$

$1/A$ は酸化物の體積と同一の程度である。 W_1 は電子を金屬から酸化物の傳導帯へ移すに要するエネルギー、 W_2 はイオンを金屬から酸化物の間隙位置へ移すに要するエネルギーである。

$W_1 + W_2$ が大きすぎると、 n が非常に小さくなり酸化物膜は生長する事は出来ない。今 $W_2 < W_1$ とすると、考へて居る温度ではイオンは空間荷電が出来て妨げられる様になる迄酸化物の方へ移るが、電子は酸化物の傳導帯へ移る事が出来る程のエネルギーを有しない。従つて厚い膜は生長出来ないが、若し膜が充分薄いならば、電子は量子力學的トンネル効果によつて通過する事が出来る。Al では以上の様な事が起つて居ると考へられる。

上の理論によつて得られる最大の厚さを計算して見よう。1 sec に傳導帯へ刺激される電子の數は普通の熱電子放出に依つて與へられるから、 3000°C に於て $Ae^{-W_1/kT} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$, $A \sim 0.7 \times 10^{20}$ 原子の新しい

層を作るためには 10^{16}cm^{-2} の電子が必要であるから 1 の層を作るに 10^{-16}m/sec かゝる。之を 1 年 ($\sim 10^7 \text{sec}$) に等しいとすると $W \sim 42 \times 300 \text{eV} \sim 1 \text{eV}$ となる。 W_1 が此の程度になると、 W_2 が如何に小さくなくてもトンネル効果なしでは生長しない。トンネル効果によつて障壁を通過する数は $A' \exp \left\{ -2\pi \sqrt{\frac{2mW_1}{\hbar^2}} \right\}$ で與へられる。 A' は A と同程度の大きさであるトンネル効果が熱電子放出よりも大なる電流を流すとする

$$x < \frac{1}{2} \frac{\hbar}{kT} \sqrt{\frac{W_1}{2m}}$$

$W_1 = 1 \text{eV}$ とすれば $x < 0.4 \times 10^{-6} \text{cm}$ を得。此の値は Al_2O_3 に就いて實驗して得た結果とよく一致して居る。

若し酸化物層が酸素を吸収する場合は金属が不溶でも反應は進行する事が出来る。(長谷川)

14. 放射性元素の極性結晶への吸着(一次吸着)

A. P. Ratner, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*,

11, 475~83 (1939).

一次吸着に於てはイオンは吸着物質の結晶格子の一部を形成するから、一次吸着の平衡状態は溶液間の平衡と同様な分配律 (volume distribution) の如き熱力學的恒数により支配されるだらう。即ち結晶表面は表面イオンの溶解エネルギーによるのではなく結晶内部のそれにより支配される。従つて一次吸着にては二次吸着と異り Fajans-Paneth の吸着法則は訂正されねばならぬ。

一般に一次吸着は結晶格子と溶液との間の運動的な交換過程であるが、その吸着量従つて吸着法則も次の二つの場合により異なる。(a) 放射性同位元素や同形元素イオン (isomorphous ion) の吸着の如く表面と溶液とのイオン交換が測定出来る場合——一次交換吸着 (primary-exchange adsorption) (b) 難溶性の鹽とその飽和液との平衡の如くイオン移動が見られぬ場合、この際は化學量論的の比を越えた方のイオンの過剰が吸着されてゐると考へ、それが結晶と溶液間のポテンシャル差を起す。——電位決定吸着 (potential-determining adsorption)

先づ、一次交換吸着の場合、固液兩相への分配律より定まる熱力學的 partition factor D を導入し次式が成立すると考へる。

$$\frac{x}{1-x} = D \frac{pS}{\sigma mV} \quad (1)$$

(x : 吸着量 V : 溶液の容積, m : モル濃度 p : 吸着物質の重量, S : 比表面積, σ : 一瓦イオンにより占められる表面積)

先づ吸着物質の表面積 pS に比例する事を示す。これはよく知られた事である。しかし Paneth, Kruyt & Verwey の云ふ如く表面の活性點のみに吸着の起るとは考へられぬ。概イオンの濃度 (m) と吸着量との關係として $\frac{x}{1-x} m = \frac{DpS}{\sigma v} = \text{const}$ に保たれる事は實驗的に確かである。他のイオンの存在は主として D と m 即ち沈澱の溶解度に影響を及ぼす。

次に、電位決定吸着の大きさは結晶と溶液間のポテンシャル差により決定されるもので、そのポテンシャル差は平衡状態の熱力學的條件より計算される。

即ち

$$\phi = \phi_0 - \frac{RT}{nF} \ln m_- \quad (2)$$

(m_- : 陰イオンのモル濃度, ϕ : $m=1$ の際のポテンシャル差)

しかして概イオンの吸着のみが電氣二重層の生成原因であるなら吸着量は $\phi \times \frac{c}{F}$ (c : 二重層の電氣容量) となる。普通かゝる一次イオン吸着の他に結晶面にポテンシャル差を與へるものに雙極分子 (溶媒) の吸着、電解質の van der Waals 吸着、固相側表面層のポテンシャル差 (Jahsen 説、極性鹽類に就いては省略し得ない) 等がある。これらに原因するポテンシャル差を ϕ_0 、一次吸着によるそれを ϕ とすれば吸着量は

$$p = - \frac{(\phi - \phi_0)cS}{F} + \frac{cRTS}{nF^2} \ln m_-$$

となる。茲に $c = \frac{\Delta q}{\Delta \phi}$ は單位表面に對する容量である。この c 及び ϕ_0 に對しては概イオン濃度は餘り影響せぬ事が Stern 説より解る。同形元素イオンの添加によつては表面層の組成が變り、一部が同形イオンにより占められる様になる。従つて $\ln m_-$ の代りに $\ln(m_- + Dm_-')$ とすべきである。(m_-' 同形イオンの濃度)

一般に等電位點 (isoelectric pt.) に於けるポテンシャル決定イオンの濃度と當量濃度 (equivalent pt.) に於けるそれとは一致しない。この濃度差も次の如くイオンの熱力學的恒数にて表はされる。

$$\ln a_{\pm}^0 - \ln a_{\pm}^* = \frac{n_-}{n_+ + n_-} \cdot \frac{\Delta \mu_- - \Delta \mu_+}{RT} \\ = - \frac{n_- F \phi_0}{RT} - \frac{k}{(n_+ + n_-) RT} \quad (3)$$

$$\Delta\mu_s = \mu_s^S - \mu_s^L$$

$$\Delta\mu_i = \mu_i^S - \mu_i^L$$

(a_s^0 & a_i^* : 等電位点及び當量濃度に於ける陰イオンの活動度, $k = RTn \cdot \ln \frac{n}{n_0} = \text{const}$, μ_s^S & μ_i^L : 純吸着物質の表面に於ける及び溶液内に於ける化学ポテンシヤル).

即ち兩イオンの溶解エネルギーの差と雙極子によるポテンシヤル差により與へられる. (水渡)

15. 複分子層の厚さの新測定法

G. I. Jenkins, *Nature*, 144, 441 (1939).

固体表面に重ねて吸着された複分子層の厚さの測定法には、(1) 反射光線の強さの観測に依る方法、(2) X線に依る方法 (3) 干涉計を用いる方法 (4) その他直接マイクロメーターに依る方法等色々用ひられて居るが、[本誌第12巻, 161頁173頁参照] (1) を除いて一般に、数百分子層を必要とする上、Ba-stearate 分子層と比較しなければならない。著者が蛋白質分子層の研究に用ひた方法に依れば、もつと簡単に且つ精確に20Å程度の厚さを測定出来ると云ふのである。

金屬面に形成された分子薄膜に於ては、その表面からの反射光線と薄膜と金屬面との界面からの反射光線との光線通路の差 d は次の如く與へられる。

$$d = 2\mu \cdot e \cos \theta$$

但し μ は薄膜の屈折率で、 e は厚さ、 θ は屈折角である。而して反射光線の強さは厚さ d と共に周期的に増減するのであるが、その極小點に於ては、 d は光の半波長の奇数倍になつて居る筈である。従つて、

$$2d = 4\mu e \cos \theta = (2n+1)\lambda$$

普通この性質を利用して、 λ を一定にして、厚さ e を變へて、2つの極小點の現れる迄観測して行くと云ふ方法をとるのであるが著者は、單分子層を重ねて行くに従て、反射光線の強さを極小ならしめる様な λ を観測したのである。この目的の爲に Hilger-Nutting spectrophotometer を用ひて單色光を得ると同時に光の波長が測定された。その精密度は Blodgett の方法に従つて不銹鋼平板上に重ねられた Ba-stearate の複分子層を用ひて檢して見た。

測定は大體 Stearate の40分子層の上に10~20分子層の分子層を重ねて行つた。この相當の厚さの土臺として複分子層を用ひる事は、可視光線域で實驗す

る爲にどうしても必要である。その結果の1例を示すと、次の通りである。茲に A は土臺分子層のみの

A	B	C	D
5550	10	6650	24.2
4990	12	6310	24.2
5080	10	6160	23.8

示す強度極小點に於ける光の波長 λ である。

B はその上に重ねた分子層で C はこの複合分子層の極小點の波長

である。但し光の投射角は 75° である。而して D は各一分子層の厚さである。他の方法で Ba-stearate に就いて得られた結果は一分子層の厚さが $24.2 \sim 24.4$ Å であるのに對してこの方法では 24.1 Å を得た。

尙引續き蛋白質の薄膜に就いて實驗中である。

(後藤)

16. 蛋白質薄膜の新しいつくり方

D. Dervichian, *Nature* 144, 629~30 (1939).

水面に脂肪酸の分子薄膜をつくるのには、揮發性の溶媒に一度溶解してから之を水面と一緒に擴散すると云ふ方法をとる事が出来たが、水溶性の蛋白質に對してはこの方法を用ひる事が出来ない。

Hughes-Rideal 等は直接蛋白質の結晶から擴散させ、微量天秤でその擴散量を測つて居る。又 Gorter-Grendel の様に蛋白質の溶液を平氣で水面におく事で、その一部が水の方に逃げるかも知れぬと云ふ事を顧慮して居ない人もある。脂肪酸とか、Gliadin の如き例外的な蛋白質では、アルコール溶液から水面に擴散して一分子薄膜をつくる事に成功して居る。これは、アルコールが水の中へ逃げるより水面に擴散する方が速いからであらう。

この事實からヒントを得て、水溶液から蛋白質を水面に擴散させる一般方法が案出されたのである。

即ち蛋白質を水に溶かし、次に何か表面活性物質を極少量加へて表面張力を低下させてから、之を一滴水面に置くと、直ちに擴散するのである。一旦擴がれば、蛋白質のみが、表面に止まり、溶媒は水中に溶けて行くわけである。表面活性物質としては、アミルアルコールの4倍稀釋液位で丁度よい。ブチル醋酸、ブチルプロピオン酸等のエステル類を用ひてもよい。

この方法で各種の蛋白質が、蒸留水の上でも、稀鹽酸或は苛性曹達溶液等の表面にでも容易に擴散出来る様になつた。從來薄膜にはならぬとさへ思はれ

て居た或種の Globulin (myosin, amandin edestin) の如きものすら擴散せしめる事が出来た。

或種の物質では表面擴散率は低い、擴がつたら安定で相當高い表面壓力にでも堪えたと云ふ場合があり得るのである。但し完全に擴散させるのには蛋白質の濃度が或限度以下でなければならぬのは揮發性溶媒中の脂肪酸や Gliadin の場合と同様である。

一般に蛋白質の結晶から水面への直接擴散は、その等電點に於ては困難とされて來たものである。これは等電點に於て蛋白質の溶解度が極小となる事か

らも豫想される處である。

然るに Gorter 一派の研究に依れば蛋白質を水溶液として擴散させると等電點で最も擴散し易いと云ふ事であるが、これは上の事實と相反するものである。この見解の相違は、Gorter 等が、擴散の難易を示すに用いた "Spreading Number" なる言葉の意味の不精確さに歸因するものであつて、Gorter の場合には表面擴散と同時に水中への擴散をも併せ考ふ可きものである事を指摘して居る。 (後聲)